

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-126508

(43)Date of publication of application : 08.05.2002

(51)Int.Cl.

B01J 20/02  
B01J 20/28  
B32B 27/18  
B65D 65/02  
B65D 65/40  
C08K 3/08  
C08K 7/00  
C08L101/00  
// A23L 3/3436

(21)Application number : 2000-325178

(71)Applicant : TOYO SEIKAN KAISHA LTD

(22)Date of filing : 25.10.2000

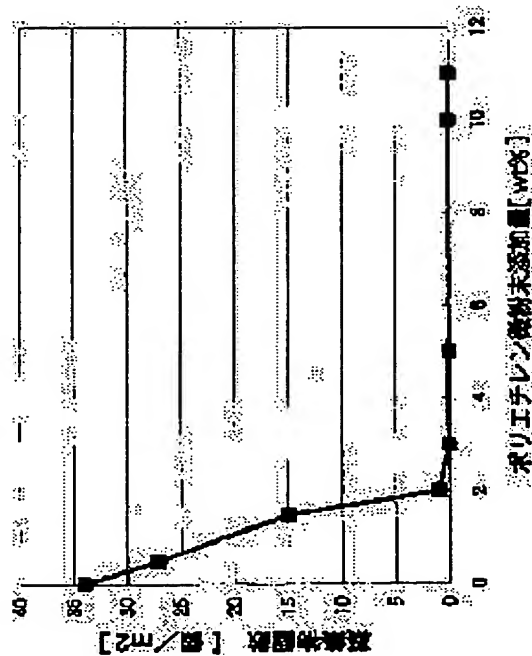
(72)Inventor : ODA YASUHIRO  
ISHIZAKI YOICHI  
MATSUMURA YASUYO

(54) OXYGEN ABSORPTION MATERIAL FOR BLENDING RESIN, OXYGEN ABSORBING RESIN COMPOSITION AND OXYGEN ABSORBING PACKAGING MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an oxygen absorption material for blending a resin, in which an oxygen absorbing resin composition having excellent dispersibility of reductive iron powder is obtained by being blended with a matrix resin, to obtain an oxygen absorbing resin composition using the same, and to provide an oxygen absorbing packaging material having excellent outward appearance obtained by reducing the agglomerate of reductive iron powder.

SOLUTION: In the oxygen absorption material for blending the resin containing reductive iron powder as a main component, fine powder for enhancing dispersibility of reductive iron powder is incorporated.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

BEST AVAILABLE COPY

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-126508

(P2002-126508A)

(43) 公開日 平成14年5月8日 (2002.5.8)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマト* (参考)
B 0 1 J	20/02	B 0 1 J 20/02	C 3 E 0 8 6
	20/28	20/28	4 B 0 2 1
B 3 2 B	27/18	B 3 2 B 27/18	G 4 F 1 0 0
B 6 5 D	65/02	B 6 5 D 65/02	E 4 G 0 6 6
	65/40	65/40	D 4 J 0 0 2

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-325178(P2000-325178)

(22) 出願日 平成12年10月25日 (2000.10.25)

(71) 出願人 000003768

東洋製罐株式会社

東京都千代田区内幸町1丁目3番1号

(72) 発明者 小田 泰宏

神奈川県横浜市旭区さちが丘25

(72) 発明者 石崎 庸一

神奈川県横浜市旭区さちが丘25

(72) 発明者 松村 康代

神奈川県藤沢市湘南台1-38-14

(74) 代理人 100086759

弁理士 渡辺 喜平

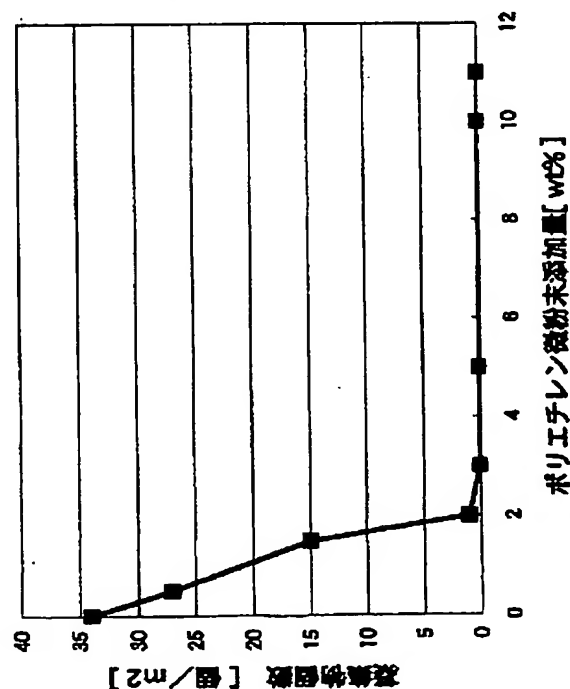
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 樹脂配合用酸素吸収材、酸素吸収性樹脂組成物、および酸素吸収性包装材

(57) 【要約】

【課題】 マトリックス樹脂中に配合されることにより、還元性鉄粉の分散性に優れた酸素吸収性樹脂組成物が得られる樹脂配合用酸素吸収材、それを用いた酸素吸収性樹脂組成物、および還元性鉄粉の凝集物を少なくして、外観性等に優れた酸素吸収性包装材を提供する。

【解決手段】 主成分として還元性鉄粉を含む樹脂配合用酸素吸収材において、還元性鉄粉の分散性を向上させるための微粉末を含有する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 主成分として還元性鉄粉を含む樹脂配合用酸素吸収材において、前記還元性鉄粉の分散性を向上させるための微粉末を含有すること、を特徴とする樹脂配合用酸素吸収材。

【請求項2】 前記微粉末の含有量を、還元性鉄粉の量に対して2～10重量%の範囲とすることを特徴とする請求項1に記載の樹脂配合用酸素吸収材。

【請求項3】 前記微粉末の平均粒径を、0.01～50 $\mu$ mの範囲とすることを特徴とする請求項1または2に記載の樹脂配合用酸素吸収材。

【請求項4】 請求項1～3のいずれか一項に記載の樹脂配合用酸素吸収材と、マトリックス樹脂とを含むことを特徴とする酸素吸収性樹脂組成物。

【請求項5】 微粉末がマトリックス樹脂と同種の樹脂であることを特徴とする請求項4に記載の酸素吸収性樹脂組成物。

【請求項6】 請求項4または5に記載の酸素吸収性樹脂組成物からなる酸素吸収層を含むことを特徴とする酸素吸収性包装材。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、樹脂配合用酸素吸収材、それを用いた酸素吸収性樹脂組成物、および酸素吸収性包装材に関する。より詳細には、マトリックス樹脂中に配合されることにより、還元性鉄粉の分散性に優れた酸素吸収性樹脂組成物が得られる樹脂配合用酸素吸収材、それを用いた酸素吸収性樹脂組成物、および酸素吸収性包装材に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、食品、薬品等の内容物を、パウチ、カップ、トレー等の容器に充填した後の容器内の残存酸素による上記内容物の品質低下防止を目的として、酸化還元反応を利用した酸素吸収性樹脂組成物からなるフィルムやシート状等の酸素吸収性包装材が知られている。このような酸素吸収性包装材は、例えば、特公平7-21083号公報に開示されており、熱可塑性樹脂（マトリックス樹脂）100重量部に対し、50～400重量部の100メッシュ以上の還元性鉄粉と、2重量部以上の100メッシュ以上の塩化ナトリウムと、5重量部以上の親水性充填剤とを含む酸素吸収性樹脂組成物から構成されていた。一方、特開平10-130643号公報には、酸素吸収剤に融解熱が190mJ/mg以上、融点が80℃～150℃のポリエチレン等の固体を添加した脱酸素剤が開示されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上述した特公平7-21083号公報等に開示された従来の酸素吸収剤においては、還元性鉄粉を熱可塑性樹脂中に均

一に混合することが容易でなく、熱可塑性樹脂中で還元性鉄粉が凝集しやすいという問題が見られた。また、親水性充填剤を添加しているものの、酸素吸収性樹脂組成物における含水率を増加するために添加されており、還元性鉄粉の分散性向上のために添加されたものではなかった。一方、上述した特開平10-130643号公報に開示された脱酸素剤は、酸素吸収剤にポリエチレン等の個体を添加しているが、上記固体の融解時の熱吸収と融解物が酸素吸収剤を覆うことによる空気との接触の遮断により、酸素吸収剤の酸化反応を抑制して発熱を抑えるものであり、上記固体は還元性鉄粉の分散性向上のために添加されるものではない。

【0004】したがって、従来の酸素吸収性包装材においては、還元性鉄粉の凝集物に起因して、製膜時ピンホール等の成形不良が生じたり、酸素吸収性包装材の外観不良が生じという問題が見られた。また、還元性鉄粉の凝集物の生成を防止するために、使用する還元性鉄粉の平均粒径を厳密に管理したり、還元性鉄粉の分散時間を過度に長くしなければならないという製造上の問題も見られた。さらには、イージーピール性が必要な容器においては、そのイージーピール性を付与するヒートシールに影響を与えるといった問題も見られた。そこで、本発明の発明者は、かかる問題を鋭意検討したところ、還元性鉄粉の分散性を向上させるための微粉末を含有することにより、還元性鉄粉を熱可塑性樹脂（マトリックス樹脂）中に均一に混合することができるを見出した。すなわち、本発明は、還元性鉄粉の凝集物数を少なくして、成形性に優れた酸素吸収性樹脂組成物および外観性に優れた酸素吸収性包装材を提供することを目的とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、主成分として還元性鉄粉を含む樹脂配合用酸素吸収材において、還元性鉄粉の分散性を向上させるための微粉末を含有する樹脂配合用酸素吸収材が提供され、前述した課題を解決することができる。すなわち、このような樹脂配合用酸素吸収材を、マトリックス樹脂に配合すると、還元性鉄粉を凝集させることなくマトリックス樹脂中に均一に混合することができ、成形性に優れた酸素吸収性樹脂組成物および外観性に優れた酸素吸収性包装材を提供することができる。

【0006】また、本発明の樹脂配合用酸素吸収材を構成するにあたり、微粉末の含有量を還元性鉄粉の量に対して2～10重量%の範囲とすることが好ましい。このように微粉末の含有量を制限することにより、還元性鉄粉の単位面積当りの凝集物数をより少なくすることができるとともに、還元性鉄粉と、微粉末との混合が容易となり、結果として、樹脂配合用酸素吸収材の製造が容易となる。

【0007】また、本発明の樹脂配合用酸素吸収材を構

成するにあたり、微粉末の平均粒径を $0.01 \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲とすることが好ましい。このように微粉末の平均粒径を制限することにより、還元性鉄粉の単位面積当りの凝集物数をより少なくすることができるとともに、還元性鉄粉と、微粉末との混合が容易となり、結果として、樹脂配合用酸素吸収材の製造が容易となる。

【0008】また、本発明の別の態様は、前述したいずれかの樹脂配合用酸素吸収材と、マトリックス樹脂とを含む酸素吸収性樹脂組成物である。このように構成することにより、還元性鉄粉の凝集物数が少なくなり、ピンホールが発生が無く、均一な厚さの酸素吸収層を容易に形成することができ、成形性に優れた酸素吸収性樹脂組成物を提供することができる。

【0009】また、本発明の酸素吸収性樹脂組成物を構成するにあたり、微粉末がマトリックス樹脂と同種の樹脂とすることが好ましい。このように微粉末とマトリックス樹脂を同種の樹脂とすることにより、両樹脂の相溶性が向上して両樹脂間の界面が存在しなくなり、還元性鉄粉の分散性をより向上させることができるとともに、酸素吸収性樹脂組成物からなる酸素吸収層と隣接する層との接着性を向上させることができる。

【0010】また、本発明の別の態様は、前述した酸素吸収性樹脂組成物からなる酸素吸収層を含む酸素吸収性包装材である。このように構成することにより、還元性鉄粉の凝集物数が少なくなり、外観性に優れた酸素吸収性包装材を提供することができる。

#### 【0011】

【発明の実施の形態】以下、図面を参照して、本発明の実施の形態について具体的に説明する。なお、参照する図面は、この発明が理解できる程度に各構成成分の大きさ、形状および配置関係を概略的に示してあるに過ぎず、図示例にのみ限定されるものではない。

【0012】〔第1の実施形態〕第1の実施形態は、主成分として還元性鉄粉を含む樹脂配合用酸素吸収材であって、還元性鉄粉の分散性を向上させるための微粉末をさらに含有する樹脂配合用酸素吸収材である。以下、主成分である還元性鉄粉、塩と、この還元性鉄粉の分散性を向上させるための微粉末とに分けて説明する。

#### 【0013】1. 還元性鉄粉

##### (1) 種類1

還元性鉄粉（酸素吸収剤）としては、還元法で得られた鉄粉であればその種類は問わないが、例えば、鉄化合物の製造工程で得られるミルスケールを、還元材を使用しながら、炉を用いて加熱処理して得られる還元性鉄粉か、あるいは、さらに、水素ガスや分解アンモニアガス中で仕上げ還元や仕上げ熱処理して得られる還元性鉄粉を使用することが好ましい。このような還元性鉄粉であれば、後述する塩と、水と、酸素とによって、容易に酸化し、結果として、優れた酸素吸収性能を示すことができる。また、このような還元性鉄粉は、ポーラスであつ

て、表面積が大きいために、優れた酸素吸収性能を長期間にわたって示すことができる。

【0014】また、還元性鉄粉の原料である鉄化合物としては、例えば、 $\text{FeOOH}$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{FeSO}_4$ 、酸化鉄が挙げられ、さらに酸化鉄としては、例えば石鉄鉱、磁鉄鉱、褐鉄鉱、菱鉄鉱、黄鉄鉱、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ が挙げられる。また、還元性鉄粉を得る際の還元材としては、コークスが挙げられるが、それ以外にも水素アンモニアなどの還元性ガスを使用してもよい。さらに、還元性鉄粉を得る際の炉としては、例えば流動炉、ロータリーキルン、トンネルキルンが挙げられる。なお、還元性鉄粉を得る際の仕上げ還元、あるいは仕上げ処理は、 $400 \sim 900^\circ\text{C}$ 程度の温度で行うことが好ましく、鉄化合物の還元焼成は、一般に $400 \sim 1,300^\circ\text{C}$ 程度の温度で行うことが好ましい。

#### 【0015】(2) 種類2

還元性鉄粉として、以下のような製造法により得られた還元性鉄粉を単独で使用するか、あるいは前述した還元性鉄粉とともに併用することも好ましい。

- 1) 鉄イオンを含む水溶液から、鉄を電解析出させて得られる還元性鉄粉
- 2) 熔融鉄の非酸化雰囲気中へ噴霧（アトマイズ）して得られる還元性鉄粉
- 3) 純粋な金属鉄を粉砕して得られる還元性鉄粉
- 4) カルボニル鉄の水蒸気熱分解によって得られる還元性鉄粉

#### 【0016】(3) 微量元素

還元性鉄粉中の銅の含有量を $150 \text{ ppm}$ 以下の値とするとともに、還元性鉄粉中の硫黄の含有量を $500 \text{ ppm}$ 以下の値とすることが好ましい。この理由は、このように微量元素量を制限することにより、混合するマトリックス樹脂の劣化を防止し、フレーバー保持性を向上させることができるためである。したがって、還元性鉄粉中の銅の含有量を $100 \text{ ppm}$ 以下の値とするとともに、還元性鉄粉中の硫黄の含有量を $300 \text{ ppm}$ 以下の値とすることがより好ましい。

#### 【0017】(4) 物性

還元性鉄粉の比表面積を $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の値とし、見掛け密度を $3 \text{ g}/\text{cm}^3$ 以下の値とすることが好ましい。この理由は、比表面積が $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満となったり、あるいは見掛け密度が $3 \text{ g}/\text{cm}^3$ を超える場合、還元性鉄粉による酸素吸収速度が低下する場合があるためである。したがって、還元性鉄粉の比表面積を $1.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の値とし、見掛け密度を $2 \text{ g}/\text{cm}^3$ 以下の値とすることがより好ましい。

#### 【0018】(5) 平均粒径

還元性鉄粉の平均粒径を $1 \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲とすることが好ましく、 $2 \sim 40 \mu\text{m}$ の範囲とすることがより好ましく、 $3 \sim 30 \mu\text{m}$ の範囲とすることがさらに好まし

い。この理由は、還元性鉄粉の平均粒径がこれらの範囲外となると、マトリックス樹脂中へ配合した場合に、還元性鉄粉の分散性が低下したり、酸素吸収性が低下する場合があるためである。なお、かかる還元性鉄粉の平均粒径は、レーザ散乱法で測定することができる。

#### 【0019】2 塩

##### (1) 種類

塩（ハロゲン化金属と称する場合がある。）は、一般に水溶性化合物であって、周期律表第1族、第2族、第3B族、第4B族あるいは第8族金属を含む塩化物が好適に使用される。この理由は、このような塩を添加することにより、還元性鉄粉が容易に酸化し、優れた酸素吸収性を示すことができるためである。より具体的には、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化カルシウム、塩化亜鉛、塩化アルミニウム、塩化第二鉄（ $\text{FeCl}_3$ ）、塩化スズ（ $\text{SnCl}_2$ ）等の一種単独、あるいは二種以上の組み合わせが挙げられるが、これらの化合物のうち、より好適な塩は、塩化ナトリウム（食塩）である。

#### 【0020】(2) 混合比率

また、酸素吸収性樹脂組成物において、還元性鉄粉と塩との混合比率（重量比）を100:0.1~100:30の範囲内の値とすることが好ましく、100:1~100:10の範囲内の値とすることがより好ましい。この理由は、還元性鉄粉と塩との混合比率をこのような範囲内の値とすることにより、優れた酸素吸収速度が得られるとともに、優れた耐水性や機械的特性も得られるためである。

#### 【0021】3. 還元性鉄粉の分散性を向上させるための微粉末

##### (1) 種類1

還元性鉄粉の分散性を向上させるための微粉末（以下単に、微粉末と称する場合がある。）としては、無機系微粉末および有機系微粉末、あるいはいずれか一方の微粉末を配合することが好ましい。これらの微粉末を添加することにより、還元性鉄粉をマトリックス樹脂に混合した際の分散性を飛躍的に向上させることができる。また、このような無機系微粉末としては合成シリカ等、一方、有機系微粉末としては、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン微粒子、ポリアミド微粒子、ポリエステル微粒子、アクリル微粒子等の一種、またはこれらの二種以上の組み合わせが挙げられる。

#### 【0022】(2) 種類2

微粉末の種類は、下述する酸素吸収性樹脂組成物におけるマトリックス樹脂と同一の樹脂とすることが好ましい。このように構成することにより、微粉末とマトリックス樹脂との相溶性が向上し、両樹脂間に界面が存在しなくなる。したがって、還元性鉄粉の分散性をより向上させることができるとともに、上記酸素吸収性樹脂組成物からなる酸素吸収層と隣接する層との接着性を向上させることができる。例えば、マトリックス樹脂を、易引

き裂き性の点から低密度ポリエチレンを使用した場合は低密度ポリエチレン微粒子を、また、耐レトルト性の点からポリプロピレンとした場合ポリプロピレン微粒子を、それぞれ合致させて微粉末を選択することが特に好ましい。

#### 【0023】(3) 平均粒径

微粉末の平均粒径を0.01~50 $\mu\text{m}$ の範囲内の値とすることが好ましい。この理由は、微粉末の平均粒径が0.01 $\mu\text{m}$ 未満となると、還元性鉄粉の分散性を向上させることが困難となる場合があるためであり、一方、微粉末の平均粒径が50 $\mu\text{m}$ を超えると、逆に還元性鉄粉の分散性が低下したり、マトリックス樹脂への混合性が低下する場合があるためである。したがって、かかる微粉末の平均粒径を0.1~30 $\mu\text{m}$ の範囲内の値とすることがより好ましく、1~20 $\mu\text{m}$ の範囲内の値とすることがさらに好ましい。

【0024】また、微粉末の平均粒径を、還元性鉄粉の平均粒径を考慮して定めることが好ましい。具体的に、微粉末の平均粒径（ $d_1$ ）と、還元性鉄粉の平均粒径（ $d_2$ ）との比率（ $d_1/d_2$ ）を、1/100~2の範囲とすることが好ましい。この理由は、 $d_1/d_2$ が2よりも大きくなると、還元性鉄粉の分散性を向上させることが困難となる場合があるためであり、一方、 $d_1/d_2$ が1/100よりも小さくなると、微粉末と、還元性鉄粉との混合が困難となる場合があるためである。

#### 【0025】(4) 添加量

微粉末の添加量を、樹脂配合用酸素吸収材の全体量を100重量%としたときに、2~10重量%の範囲とすることが好ましく、2.5~10重量%の範囲とすることがより好ましく、3~10重量%の範囲とすることがさらに好ましい。この理由は、かかる微粉末の添加量が2重量%未満となると、還元性鉄粉の分散性の向上が不十分となり、単位面積当りの凝集物数が多くなる場合があるためである。また、かかる微粉末の添加量が10重量%を超えると、微粉末と、還元性鉄粉との混合が困難となるばかりか、樹脂配合用酸素吸収材のマトリックス樹脂中への混合が困難となるためである。

【0026】この点、図2を参照してさらに詳細に説明する。図2は、横軸に、樹脂配合用酸素吸収材中のポリエチレン微粉末の添加量（重量%）が探って示してあり、縦軸に、酸素吸収性樹脂組成物の単位面積当りの凝集物数（個/ $\text{m}^2$ ）が探って示してある。なお、測定した凝集物としては、便宜的に、直径が100 $\mu\text{m}$ ~300 $\mu\text{m}$ のものを対象としている。図2から容易に理解されるように、樹脂配合用酸素吸収材中の微粉末の添加量が多い程、酸素吸収性樹脂組成物の単位面積当りの凝集物数が著しく減少する傾向が見られた。例えば、微粉末を全く添加しない場合には、かかる凝集物数が34個/ $\text{m}^2$ であったものが、樹脂配合用酸素吸収材中に微粉末を1.5重量%添加した場合には、かかる凝集物数が1

9個/m<sup>2</sup>まで減少し、さらに微粉末を3重量%添加した場合には、かかる凝集物数が0個/m<sup>2</sup>まで減少した。したがって、樹脂配合用酸素吸収材中の微粉末の添加量(重量%)を調整することにより、酸素吸収性樹脂組成物の単位面積当りの凝集物数(個/m<sup>2</sup>)を容易に制御できることを確認した。

#### 【0027】(5) 添加方法

また、微粉末を、還元性鉄粉と混合して、樹脂配合用酸素吸収材を構成するに際して、例えば、V型ブレンダー、コンカルブレンダー、スーパーミキサー、ヘンシェルミキサー等を用いて、ドライブレンドすることが好ましい。具体的に、例えば、V型ブレンダーを用い、混合室に微粉末と、還元性鉄粉とを収容した後、振動数(5~100)回/分の範囲とし、攪拌時間を5分~24時間の範囲とすることが好ましい。また、攪拌温度を10~60℃の範囲とすることが好ましく、20~50℃の範囲とすることがより好ましい。なお、このようなドライブレンドに先立ち、付着処理により、還元性材料、例えば還元性鉄粉の表面へ、予め塩を強固に付着させることも好ましい。すなわち、還元性鉄粉と塩とを、乾式ミリング、例えば、振動ミル、ボールミル、チューブミル、スーパーミキサー等を用いて予め混合することが好ましい。このように還元性鉄粉と塩とを予め混合することにより、さらに効果的に還元性鉄粉における酸素吸収性を発揮させることができる。また、同様の効果が得られることから、付着処理として、還元性鉄粉の表面へ、塩を湿式コーティングすることも好ましい。かかる湿式コーティングは、塩の水溶液あるいは有機溶媒(例えばエタノール、アセトン、エーテル)溶液を還元性材料へ噴霧したり、あるいは還元性材料をこれらの溶液に含浸させた後、溶媒を除去することにより行うことが好ましい。

【0028】[第2の実施形態] 第2の実施形態は、樹脂配合用酸素吸収材と、マトリックス樹脂を含む酸素吸収性樹脂組成物である。以下、第2の実施形態の特徴であるマトリックス樹脂について、中心に説明する。

#### 【0029】(1) マトリックス樹脂

##### ①種類

マトリックス樹脂としては、例えば、低密度ポリエチレン(LDPE)、線状低密度ポリエチレン(LLDPE)、高密度ポリエチレン(HDPE)、ポリプロピレン、ポリ1-ブテン、ポリ4-メチル-1-ペンテン等のポリオレフィン系樹脂；エチレン・酢酸ビニル共重合体；ポリアミド系樹脂；ポリエステル系樹脂等の一種単独または二種以上の組み合わせが挙げられる。

【0030】また、マトリックス樹脂として、ゴム系材料や熱可塑性エラストマーを使用することができる。例えば、エチレン-プロピレンゴム(EPR)、エチレン-プロピレン-ジエンゴム(EPDM)等が挙げられる。

【0031】また、前述したマトリックス樹脂は、酸素を迅速に吸収することができることから、優れた酸素透過性を有することが好ましい。したがって、オレフィン系樹脂、例えば、低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレンが特に適している。すなわち、このようなオレフィン系樹脂は、水分保持性が比較的少ない樹脂であるが、塩を共存させることにより、酸素吸収に必要な水分補給を円滑に行うことができるようになるためである。また、前述した熱可塑性エラストマー樹脂のうちでは、同様に優れた酸素透過性を有することから、EPRやEPDMが特に適している。

#### 【0032】②添加量

マトリックス樹脂の添加量を、樹脂配合用酸素吸収材100重量部当り、50~10,000重量部の範囲とすることが好ましい。この理由は、かかるマトリックス樹脂の添加量が50重量部未満となると、酸素吸収性樹脂組成物の成形性が低下する場合があるためであり、一方、かかるマトリックス樹脂の添加量が10,000重量部を超えると相対的に、還元性鉄粉量が減少し、酸素吸収性が低下する場合があるためである。したがって、マトリックス樹脂の添加量を、樹脂配合用酸素吸収材100重量部当り、100~5,000重量部の範囲とすることがより好ましく、200~2,000重量部の範囲とすることがさらに好ましい。

#### 【0033】(2) 添加剤

また、酸素吸収性樹脂組成物において、添加剤として、公知の酸化促進剤や水分保持剤を含有せしめることが好ましい。なお、これらの酸化促進剤は、酸素吸収剤粒子の形で熱可塑性樹脂に配合しても良く、あるいは酸素吸収剤粒子とは別に熱可塑性樹脂中に配合してもよい。

【0034】[第3の実施形態] 第3の実施形態は、図1に示すように、上方から外層6と、第2の接着剤層4bと、ガスバリア層5と、酸素吸収層3と、内層(隠蔽層)2とを基本的に含むとともに、任意構成成分として、ガスバリア層5と、酸素吸収層3との間に第1の接着剤層4aと、平坦化層7とを含んでなる酸素吸収性包装材料1で、フィルム状としてパウチ、カップ、トレー用のシール蓋、或いはシート状として上記カップ、トレー容器に用いられる。そして、第3の実施形態では、酸素吸収層3を、第2の実施形態である酸素吸収性樹脂組成物から構成してあることを特徴とする。以下、第3の実施形態の酸素吸収性包装材料1について具体的に説明する。

#### 【0035】(1) 外層(保護層)

酸素吸収性包装材料の保護層は、酸素吸収層を機械的に保護したり、後述するバリア層を支持するために設けられる。この目的のため、熱可塑性樹脂の連続層(非通気性樹脂層)からなるものが好適に使用できる。このような保護層を構成する熱可塑性樹脂としては、後述する酸素吸収層を構成する樹脂と同様の樹脂を使用することが好

ましいが、より好ましくは、機械的強度、耐突き刺し性、あるいは耐熱性により優れたものを用いるのが適当である。このため、一軸方向あるいは二軸方向に延伸されたオレフィン系樹脂、ナイロン系樹脂、ポリエステル系樹脂等がより好適に使用される。

#### 【0036】(2) バリア層

バリア層(ガスバリア層と称する場合がある。)は、空气中の酸素等の侵入を防止するために設けられ、この目的のため、金属箔、ガスバリア性樹脂、或いは無機蒸着フィルムが用いられる。このような金属箔としては、アルミニウムやアルミニウム合金等の軽金属箔、鉄箔、鋼箔、ブリキ箔、表面処理鋼箔等のスチール箔が挙げられる。

【0037】また、ガスバリア性樹脂としては、低い酸素透過係数を有し、かつ熱成形可能な熱可塑性樹脂が好ましい。このようなガスバリア性樹脂としては、エチレン-ビニルアルコール共重合体、ポリアミド類等を挙げることができる。例えば、ガスバリア性樹脂が、エチレン-ビニルアルコール共重合体の場合、エチレン含有量を20~60モル%とすることが好ましく、また、ケン化度を96モル%以上の値とすることが好ましい。バリア層が、上記金属箔、或いはガスバリア性樹脂の場合、バリア層は、前述した外層に積層されるが、その場合、図1に示すように、接着剤から構成された第1の接着剤層4aを用いて、バリア層4と外層2とを積層する。

【0038】また、無機蒸着フィルムとしては、上記外層フィルムにシリカ、アルミナ等を蒸着した樹脂フィルムを挙げることができ、このような無機蒸着フィルムを使用する場合は、蒸着側を内面側とする方が好ましい。即ち、蒸着層がバリア層となり、樹脂フィルム層が前述した外層となる。

#### 【0039】(3) 酸素吸収層

第2の実施形態と同様の内容とすることができる。

#### 【0040】(4) 内層

##### ①酸素透過係数および水蒸気透過係数

酸素吸収性包装材料の内層として、 $7.5 \times 10^{-15} \sim 2.3 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{Pa}$  (25℃, 100%RH、以下同様の測定条件)の酸素透過係数を有するとともに、 $7.5 \times 10^{-14} \sim 1.5 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{Pa}$  (25℃、以下同様の測定条件)の水蒸気透過係数を有する熱可塑性樹脂を使用することが好ましい。この理由は、酸素透過係数が $7.5 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{Pa}$ 未満の値となると、酸素の透過量が低下し、酸素吸収性が低下する場合があります。一方、酸素透過係数が $2.3 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{Pa}$ よりも大きい値となると、酸素吸収性が早期に失活する場合があります。また、水蒸気透過係数が $7.5 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{Pa}$ 未満と

なると、酸素吸収剤の活性化が著しく低下する場合があります。一方、水蒸気透過係数が $1.5 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{Pa}$ よりも大きい値となると、耐水性が低下する場合があります。ためである。

#### 【0041】②ヒートシール性

また、酸素吸収層に接した内層としては、本実施形態の酸素吸収性包装材料1は、パウチ、カップ、トレー等の容器、或いは上記カップ、トレー等の容器にシールされるシール蓋に用いられるためヒートシール性を有している。したがって、融点が比較的低く、短時間でヒートシールすることが可能なことから、内層を構成する樹脂として、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、あるいは高密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、アイソタクチックポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、ポリブテン-1、エチレン-ブテン-1共重合体、プロピレン-ブテン-1共重合体、エチレン-プロピレン-ブテン-1共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、およびイオン架橋オレフィン共重合体(アイオノマー)、あるいはこれらの複数樹脂のブレンド物が挙げられる。

#### 【0042】③隠蔽剤

内層には、酸素吸収層の還元性鉄粉による着色から隠蔽する目的で、内層に隠蔽剤、例えば白色顔料を配合することが好ましい。このような白色顔料としては、隠蔽力が高いことから二酸化チタンが好ましく、より好ましいのは、アナターゼ型の結晶構造を有する二酸化チタンである。また、隠蔽剤の配合量を、内層の構成樹脂100重量部当たり、1~20重量部の範囲内の値とすることが好ましい。この理由は、かかる隠蔽剤の配合量が1重量部未満となると、隠蔽性が低下する場合があります。一方、かかる隠蔽剤の配合量が20重量部を超えると、均一に分散することが困難となる場合があります。ためである。

#### 【0043】(5) 平坦化層

前述したバリア層と酸素吸収層の積層に際しては、酸素吸収層の表面に酸素吸収剤による凹凸が形成されるため、接着不良、外観不良を生じる場合があります。これを防止するために平坦化層を介在させることが好ましい。このような平坦化層を構成する樹脂としては、前述した酸素吸収層に用いられる樹脂と同種のものが挙げられる。尚、前述したバリア層として、透明、半透明のエチレン-ビニルアルコール共重合体、ポリアミド類等から成る樹脂フィルム、或いはシリカ等を蒸着した樹脂フィルム等を用いた場合は、上記平坦化層に内層と同様に酸素吸収層の還元性鉄粉による着色を隠蔽する目的で、隠蔽剤、例えば二酸化チタン等の白色顔料を配合することが好ましい。

#### 【0044】(6) 接着層

接着層としては、前述したバリア層と平坦化層を接着するため、イオン架橋オレフィン共重合体、無水マレイン



酸グラフトポリエチレン、無水マレイン酸グラフトポリプロピレン、アクリル酸グラフトポリオレフィン等の一種単独または二種以上の組み合わせが挙げられる。また、より優れた接着力が得られることから、カルボン酸、カルボン酸無水物、カルボン酸塩、カルボン酸アミド、カルボン酸エステル等に基づくカルボニル(—C(=O)—)基を、主鎖または側鎖に1〜700ミリ等量(meq)/100g樹脂の濃度で含有することが好ましい。さらに、前述したバリア層が保護層に予め積層されている場合には、イソシアネート系樹脂や、エポキシ系樹脂等の熱硬化型接着剤を使用することも好ましい。

#### 【0045】(7) 対象

酸素吸収性包装材は、主に容器材料として使用され、その形態は、パウチ(袋)、カップ、トレー或いは上記カップ、トレー、ボトル等を密封するシール蓋に適用され、優れた保存安定性を発揮することができる。また、対象内容物としては、米飯等の食品、カレー、シチュー等のレトルト食品、茶葉等の乾燥食品、生菓子、カステラ等の半乾燥食品、輸液バッグや湿布薬等の医薬、化粧品に有用である。

#### 【0046】

【実施例】本発明を実施例に基づいて、詳細に説明する。なお、言うまでもないが、本発明は実施例の記載に制限されることなく、本発明の目的を損なわない範囲で、種々の変更が可能である。

#### 【0047】[実施例1]

##### 1: 酸素吸収性包材(フィルム状)の作成

##### (a) 樹脂配合用酸素吸収材の作成

V型ブレンダーを用い、平均粒径6 $\mu\text{m}$ のポリエチレン製微粉末(住友精化(株)フロービーズ)と平均粒径25 $\mu\text{m}$ の還元鉄粉及び塩化ナトリウムから成る酸素吸収剤とを、振動数30回/分、攪拌時間30分、攪拌温度25 $^{\circ}\text{C}$ の条件でドライブレンドした。ブレンド比率は、ポリエチレン製微粉末が2wt%、酸素吸収剤が98wt%とした。

##### 【0048】(b) 酸素吸収性樹脂組成物の作成

前記樹脂配合用酸素吸収材をスクリー式コンパクターより2軸押出機に供給しLDPE(住友化学(株)L211)と熔融混合した後、ペレット化し酸素吸収性樹脂組成物を作成した。ブレンド比率は、樹脂配合用酸素吸収材が30wt%、LDPEが70wt%とした。

##### 【0049】(c) 酸素吸収性包材の作成

共押出インフレーションフィルム成形装置を用い以下の構成の内層、酸素吸収層及び平坦化層から成る3層共押出フィルムを作成した。

内層 : LDPE(住友化学(株)L211) 100重量部当たり、平均粒径2.5 $\mu\text{m}$ の酸化チタン(チタン白)を15重量部配合した組成物から成る厚さ20 $\mu\text{m}$ の隠蔽層

酸素吸収層 : 前記酸素吸収性樹脂組成物から成る厚さ2

5 $\mu\text{m}$ の層

平坦化層 : LDPE(住友化学(株)L211)から成る厚さ15 $\mu\text{m}$ の層

前記3層共押出フィルムの平坦化層にコロナ処理を施した後、ウレタン系接着剤を塗布した。

ついで、ドライラミネーション法によりアルミ箔(7 $\mu\text{m}$ )、ウレタン系接着剤層及びポリエチレンテレフタレートフィルム(12 $\mu\text{m}$ )を順次に積層し、酸素吸収性包材とした。

#### 【0050】2: 評価

(a) 樹脂用酸素吸収材のマトリックス樹脂への混合適性評価

2軸押出機を用いた熔融混合を4時間連続で行った後、コンパクター内のスクリー表面における樹脂配合用酸素吸収材の残存状態(ポリエチレン微粉末の固着状態)を目視により評価した。評価は、下記の3段階とした。

優 : 固着無し

良 : 多少固着はあるが連続混合可能

不可 : 固着が激しく連続混合困難

#### 【0051】(b) 製膜性評価

3層共押出フィルムにおけるピンホール数の単位面積当たりの個数を目視により測定した。評価は、下記の3段階とした。

優 : ピンホール無し

良 : 0.1個/ $\text{m}^2$ 未満

不可 : 0.1個/ $\text{m}^2$ 以上

#### 【0052】(c) 酸素吸収性包材の凝集物個数

得られた評価用の酸素吸収性包材の酸素吸収層における凝集物(粒径100 $\mu\text{m}$ 以上)の単位面積当たりの個数を目視により測定した。

#### 【0053】(d) 外観特性

得られた評価用の酸素吸収性包装材を用い、65mm $\times$ 78mmのパウチを作成し、外観特性を目視により優、良、不可の3段階で評価した。

【0054】[実施例2] 実施例1における樹脂配合用酸素吸収材中のポリエチレン微粒子の添加量を3重量%としたほかは、実施例1と同様に、酸素吸収性包材を作製して評価した。

【0055】[実施例3] 実施例1における樹脂配合用酸素吸収材中のポリエチレン微粒子の添加量を5重量%としたほかは、実施例1と同様に、酸素吸収性包材を作製して評価した。

【0056】[実施例4] 実施例1における樹脂配合用酸素吸収材中のポリエチレン微粒子の添加量を10重量%としたほかは、実施例1と同様に、酸素吸収性包材を作製して評価した。

【0057】[比較例1] 実施例1における樹脂配合用酸素吸収材中のポリエチレン微粒子の添加量を0重量%としたほかは、実施例1と同様に酸素吸収性包材を作製して評価した。

【0058】【比較例2】実施例1における樹脂配合用酸素吸収材中のポリエチレン微粒子の添加量を0.5重量%としたほかは、実施例1と同様に、酸素吸収性包材を作製して評価した。

【0059】【比較例3】実施例1における樹脂配合用酸素吸収材中のポリエチレン微粒子の添加量を1.5重量%としたほかは、実施例1と同様に酸素吸収性包材を作製して評価した。

	ポリエチレン微粒子添加量 (重量%)	混合性	製膜性	凝集物個数 (個/m <sup>2</sup> )	外観特性
実施例1	2	優	優	1	優
実施例2	3	優	優	0	優
実施例3	5	優	優	0	優
実施例4	10	良	優	0	優
比較例1	0	優	不可	34	不可
比較例2	0.5	優	不可	27	不可
比較例3	1.5	優	不可	15	不可
比較例4	11	不可	優	0	優

#### 【0062】

【発明の効果】本発明の樹脂配合用酸素吸収材によれば、還元性鉄粉の分散性を向上させるための微粉末を含有することにより、酸素吸収性包装材に配合した場合に、還元性鉄粉の凝集物が少なく、外観性に優れた酸素吸収性包装材を提供できる。また、添加した微粉末の働きにより、還元性鉄粉が凝集していないため、樹脂配合用酸素吸収材の取り扱い性も容易になる。さらに、このような樹脂配合用酸素吸収材によれば、還元性鉄粉の平均粒径を厳密に管理する必要がなくなり、しかも、還元性鉄粉を短時間に分散することができるため、経済的に酸素吸収性樹脂組成物を製造することができる。また、本発明の酸素吸収性樹脂組成物によれば、含まれる還元性鉄粉の凝集物数が少なくなり、均一な厚さの酸素吸収層を容易に形成することができる。さらに、本発明の酸素吸収性包装材によれば、含まれる還元性鉄粉の凝

【0060】【比較例4】実施例1における樹脂配合用酸素吸収材中のポリエチレン微粒子の添加量を11重量%としたほかは、実施例1と同様に酸素吸収性包材を作製して評価した。上記実施例及び比較例で得られた結果を表1および図2に示す。

#### 【0061】

#### 【表1】

集物数が少なくなり、外観性に優れた酸素吸収性包装材を提供することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

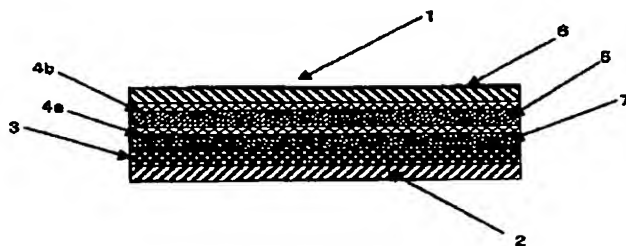
【図1】第3の実施形態における酸素吸収性包装材の断面図である。

【図2】微粉末の添加量（重量%）と、単位面積当りの凝集物数（個/m<sup>2</sup>）との関係を示す図である。

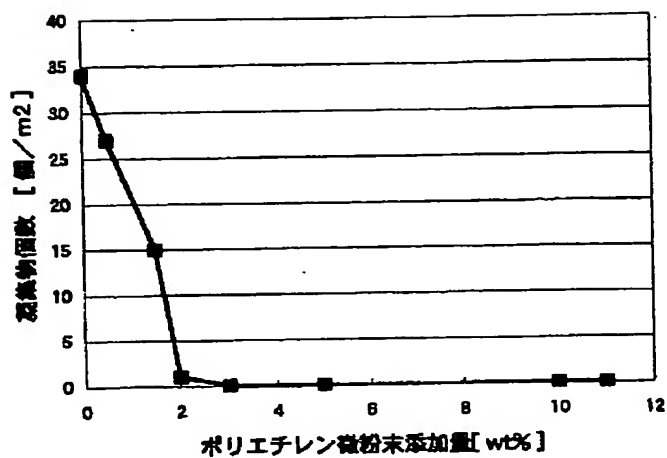
#### 【符号の説明】

- 1 酸素吸収性包装材
- 2 内層
- 3 酸素吸収層
- 4 a 第1の接着剤層
- 4 b 第2の接着剤層
- 5 ガスバリア層
- 6 外層
- 7 平坦化層

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テーマコード(参考)

C 0 8 K 3/08

C 0 8 K 3/08

7/00

7/00

C 0 8 L 101/00

C 0 8 L 101/00

// A 2 3 L 3/3436

5 0 1

A 2 3 L 3/3436

5 0 1

Fターム(参考) 3E086 AB01 AD01 AD05 AD06 BA04  
 BA15 BA35 BB05 CA01 CA28  
 4B021 LA17 MC04 MK10  
 4F100 AB02A AB02H AK01A AK04A  
 AT00B BA02 BA10A BA10B  
 DE01A DE01H GB15 GB23  
 JA20A JA20H JD14A YY00A  
 YY00H  
 4G066 AA02B AA32D AC11C AC13C  
 BA03 CA37 DA03 EA07 FA20  
 FA25 FA37  
 4J002 AA001 AA002 BB021 BB022  
 BB061 BB111 BB112 BB151  
 BB171 BG002 CF001 CF002  
 CL001 CL002 DA086 DJ017  
 FD012 FD017 FD206 GG02